

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-502049

(43) 公表日 平成10年(1998)2月24日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I
C 07 C 19/08		7106-4H	C 07 C 19/08
17/158		7106-4H	17/158
51/235		2115-4H	51/235
53/21		2115-4H	53/21
// C 07 B 61/00	3 0 0	7419-4H	C 07 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平4-503653
(86) (22) 出願日 平成3年(1991)12月19日
(85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)6月20日
(86) 國際出願番号 PCT/SU91/00266
(87) 國際公開番号 WO93/12059
(87) 國際公開日 平成5年(1993)6月24日
(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, U S

(71) 出願人 スキビダ, イリーナ・ペトロヴ
ロシア連邦117071 モスクワ, レニンスキ・
プロスペクト, ドム 18, クヴァルツィーラ
57
(71) 出願人 サカラフ, アンドレイ・ミカイロヴィッヂ
ロシア連邦117279, モスクワ, プロソフジュ
ズナヤ・ウーリツツア, ドム 97, クヴァル
ツィーラ 270
(72) 発明者 スキビダ, イリーナ・ペトロヴ
ロシア連邦117071 モスクワ, レニンスキ・
プロスペクト, ドム 18, クヴァルツィーラ
57
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -置換 ω -ヒドロパーフルオロアルカン類の製造方法

(57) 【要約】

一般式 $H(CF_nCF_n)_nR$ [式中, Rは、HまたはC
OOHであり、n=1~10である。] で表される α -
置換 ω -ヒドロパーフルオロアルカン誘導体の製造方
法は、有機溶剤中、均一銅触媒とアルカリ剤とを存在さ
せ、酸素ガスまたは酸素含有ガスを用いて、 α , α , ω
-トリヒドロパーフルオロアルコール類を炭化し、脱い
て、所望の生成物を単離することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

- 有機溶剤中で α , α , ω -トリヒドロパーカルオロアルコール類を酸化し、続いて、所望の生成物を単離することによる、一般式H (CF₂CF₂)_nR [式中、Rは、HまたはCOOHであり、nは、1～10の整数である。]で表される α -置換 ω -ヒドロパーカルオロアルカン類の製造方法において、前記 α , α , ω -トリヒドロパーカルオロアルコール類の酸化が、均一銅触媒とアルカリ剤とを存在させ、酸素ガスまたは酸素含有ガスを用いて行なわれることを特徴とする方法。
- 前記均一な銅触媒が、有機酸の銅塩、および、 ω -フェナントロリンまたはビビリジンの銅錯体から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。
- 前記アルカリ剤が、水酸化ナトリウムもしくはカリウムまたはカリウム ω -ブロキシドであることを特徴とする、請求項1に記載の方法。
- 前記有機溶剤が、低級脂肪族アルコール類、ジメチルホルムアミドおよびスルホランから選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。
- ω -ヒドロパーカルオカルボン酸類を製造する際に、低級脂肪族アルコール類中、アルカリ剤と ω -フェナントロリンまたはビビリジンの銅錯体から選択される触媒とを存在させ、 α , α , ω -トリヒドロパーカルオロアルコール類の酸化を、温度30～60℃と酸素分圧0.5～1.5MPaとで、行なうことと特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
- α , ω -ジヒドロパーカルオロアルカン類を製造する際に、極性有機溶剤に可溶な銅塩とジメチルホルムアミドまたはスルホラン中の水酸化カリウムとを存在させ、 α , α , ω -トリヒドロパーカルオロアルコール類の酸化を、温度10～40℃と酸素分圧0.1～0.3MPaとで、行なうことと特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

 α -置換 ω -ヒドロパーカルオロアルカン類の製造方法

発明の分野

本発明は、有機化学分野においてである。さらに詳しくは、本発明は、 α -置換 ω -ヒドロパーカルオロアルカン類の製造方法に関する。

発明の背景

α -置換 ω -ヒドロパーカルオロアルカン類を製造するための方法、例えば、一般式: H (CF₂CF₂)_nCH₂OH [式中、n=1～5] で表される α , α , ω -トリヒドロパーカルオロアルコール類 [テロメリックアルコール類 (telomeric alcohols)] の光開始塩素化を含むジヒドロパーカルオロアルカン類の製造方法が当分野で公知である (Brace Neal O. J. Org. Chem., 1961, 26, No. 10, pp. 4005-4010 参照)。反応プロセスは、温度10～30℃で2～7時間進行し、対応するアルデヒド類を形成し、ついで、このアルデヒド類は、50%水酸化カリウム溶液で処理することによって、ジヒドロパーカルオロアルカン類に変換される。

しかし、上記方法は、UV光源および殺虫性かつ毒性の塩素媒体の使用に伴う繁雑な製造工程を必要とし、そのプロセスを二段階工程で行なう必要性があるために、欠点を有することが判明している。この方法は、出発原料の転化率が低く (10～25%)、転化されるアルコールの量に関しての所望の生成物の反応収率が非常に低く選択性に乏しい (所望の生成物の収率は、課せられるアルコール基準で17%未満である)。また、アルデヒド類の形成には、HClガスの発生を伴い、そのために、さらに、中和工程を追加する必要がある。上記理由により、この方法は、工業的な用途がない。

種々の酸化剤を使用する α , α , ω -トリヒドロパーカルオロアルコール類 [テロメリックアルコール類] の酸化反応を含む、 ω -ヒドロパーカルオカルボン酸類を製造するための方法も当分野で公知である。

酸化空素によるテロメリックアルコール類の酸化反応を含む、式: H (CF₂CF₂)_nCOOH [式中、n=1～4] で表される ω -ヒドロパーカルオカルボン酸類

ボン酸の製造方法が提案されている (SU, A, No. 314748)。この酸化反応は、出発アルコール1モルに対して、酸化空素4モルを使用し、温度350～400℃で行われる。奇数個の炭素原子を有する ω -ヒドロパーカルオカルボン酸の収率は、 ω -ヒドロパーカルオカルボン酸に対して43.4%であり、 ω -ヒドロパーカルオカルボン酸に対して48.0%であった。したがって、この方法は、所望の生成物を高収率で与えないことがわかる。さらに、この酸化反応は、高温で行われ、 ω -ヒドロパーカルオカルボン酸類、酸化空素類、フッ化水素酸および空素含有酸からなる生成物混合物の処理には、特殊な耐食性設備を必要とする。

さらに、冰酢酸中の過マンガン酸カリウムを使用しての温度50～105℃におけるテロメリックアルコール類の酸化を含む、一般式: H (CF₂CF₂)_nCOOH [式中、n=3～6] で表される ω -ヒドロパーカルオカルボン酸の製造方法が提案されている (US, A, No. 3423417; US, A, No. 3514322およびUS, A, No. 2589629 参照)。この発明に従えば、所望の生成物を回収するために、反応混合物は、濾過して二酸化マンガンを除去するか、あるいは、二酸化イオウで処理して、MnO₂を硫酸マンガンに転化する。ついで、冰酢酸は、蒸発によって除去し、残渣は、硫酸で酸性とし、エーテルで抽出する。エーテル抽出物は、蒸留し、酸は、再結晶によって処理する。

この方法は、その繁雑な製造工程およびマンガン含有副生物を大量に生成するゆえに、欠点を有する。さらに、この方法は、工業的な流出液から、重金属 (マンガン) 化合物を除去するための追加の工程を必要とする。

発明の図示

本発明は、方法を工業的な用途に発展させるまでの課題に基づき、製造工程を簡略化し、毒性の原料物質をなんら使用することなく、かつ、毒性の副生物を形成することなく、オゾン安全性消火剤として使用可能な高純度生成物を高収率で得ることのできる方法を提供することである。

上記課題は、 α , α , ω -トリヒドロパーカルオロアルコール類の有機溶剤中の酸化剤による酸化反応、統く、所望の生成物の単離を含む、一般式: H (C

F₂CF₂)_nR [式中、R=HまたはCOOHおよびn=1～10] で表される α -置換 ω -ヒドロパーカルオロアルカン類の製造方法において、均一な銅触媒およびアルカリ剤とを存在させ、 α , α , ω -トリヒドロパーカルオロアルカン類を酸素または酸素含有ガスで酸化することと特徴とする方法によって解決される。

均一な銅触媒としては、好ましくは、有機または無機酸の銅塩、あるいは、 ω -フェナントロリンまたはビビリジンの銅錯体が使用される。

テロメリックアルコール類の酸化は、好ましくは、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムまたはカリウム ω -ブロキシドとアルカリ剤として使用される。適当な有機溶剤としては、好ましくは、低級脂肪族アルコール類、ジメチルホルムアミドまたはスルホランが使用される。

ω -ヒドロパーカルオカルボン酸類の製造において、テロメリックアルコール類の酸化は、好ましくは、低級脂肪族アルコール類中、アルカリ剤と触媒としての ω -フェナントロリンまたはビビリジンの銅錯体とを存在させ、温度30～60℃と分圧0.5～1.5MPaとで行われる。上記条件を使用すると、酸化プロセスを促進し、所望の生成物の収率および純度を向上させる。

α , ω -ジヒドロパーカルオロアルカン類を調製するには、 α , α , ω -トリヒドロパーカルオロアルコール類の酸化反応は、好ましくは、極性有機溶剤に可溶な銅塩とジメチルホルムアミドまたはスルホラン中の水酸化カリウムとを存在させ、温度10～40℃と分圧0.2～0.3MPaとで行われる。こうした条件の使用は、反応処理を促進し、所望の生成物の収率および純度を向上させる。

本発明の方法は、 α -置換 ω -ヒドロパーカルオロアルカン類の製造方法を簡略化することが可能で、毒性の出発化合物をなんら使用することなく、かつ、毒性の副生物を形成することができない。本発明の方法は、工業的な実現に適し、オゾン安全性消火剤として使用可能な高純度の所望の生成物を高収率で製造することを可能とする。

発明の好ましい実施態様

α -置換 ω -ヒドロパーカルオロアルカン類の製造方法は、以下の通り行う。搅拌機とヒータとを備えた化学反応器に、有機溶剤に溶かしたテロメリックア

ルコールを入れる。溶剤として、好ましくは、低級脂肪族アルコール類、ジメチルホルムアミドまたはスルホランが使用される。上記溶剤は、酸化性で、触媒、出発原料および反応生成物に対して優れた溶解力を示す。統いて、均一な銅触媒溶液を反応器に入れる。均一な銅触媒溶液としては、有機または無機酸の銅塩、または、 α -フェナントロリンもしくはビビリジンの銅錯体が挙げられる。触媒を完全に溶解するには、アルカリ剤、例えば、顆粒または微粉末形態の水酸化ナトリウムもしくはカリウム、または、粉末としてのカリウム t -ブロキシトが反応混合物に加えられる。

原料を入れたら、サーモスタット制御とスターラーとを作動させ、加圧した酸素または空気を反応器に入れる。反応は、室温で進行する。所望生成物としての ω -ヒドロバーフルオロカルボン酸類の製造においては、それらの収率を向上させ、原料の酸化を促進するために、反応は、好ましくは、低級脂肪族アルコール類中に、アルカリ剤とオルトフェナントロリンまたはビビリジンのCu錯体とを存在させ、温度30~60°Cと分圧0.5~1.5MPaとで行う。

α 、 ω -ジヒドロバーフルオロアルカン類の製造において、本反応方法は、極性溶剤中に銅塩、好ましくは、ジメチルホルムアミドまたはスルホラン中に水酸化カリウムを存在させ、温度10~40°Cと分圧0.1~0.3MPaとで行う。

所望の生成物は、蒸留によって反応混合物から単離し、残渣は、水で洗い、水相は、分離する。その結果、98%より高い純度を有する所望の生成物が得られる。

所望の生成物の収量は、理論値の約94%である。

本発明を理解しやすくなるために、 α -置換 ω -ジヒドロバーフルオロアルカン類の製造方法の例およびそれらの特性決定を以下に示す。

実施例 1

攪拌機とジャケットとを備えたステール製の反応器に、 CuCl_2 (5.10⁻³ mol/l) および α -フェナントロリン (1.10⁻³ mol/l) のイソブチルアルコール 6.0 ml 溶液を入れた。しかし後、 α 、 α 、 ω -トリヒドロバーフルオロプロパン (テロメリックアルコール、 $n=1$) 5.9.4 g (0.45 mol) と顆

粒状の水酸化ナトリウム 1.5 g (0.375 mol) とを反応混合物に加えた。反応混合物を、搅拌下、45°C に保ち、反応器に酸素を圧力 0.5 MPa で 6.5 時間導入した。統いて、イソブタノールと未反応フッ素化アルコールとを、150°C における還流下、減圧蒸発によって反応混合物から除去した。一般生成物 (overhead product) 中のテロメリックアルコールの含量は、29.4 g であった。

固体残渣 (40.5 g) に、硫酸の濃縮した溶液 1.50 ml を加え、得られた混合物を温度 170°C に加热し、統いて、約 1.50 mmHg までの減圧で、所望の生成物を同時蒸発 (simultaneous evaporation) させた。その結果、 ω -ヒドロバーフルオロプロピオン酸 2.4.5 g が得られた。テロメリックアルコール ($n=1$) の転化率は、50.5% であり、転化されたアルコールを基準とした標記酸の収率は、73.8% であった。

$\text{HCF}_2\text{CF}_3\text{COOH}$ の特性決定： b.p. 135~137°C, $n_{D}^{20}=1.3221$, $d_{4}^{20}=1.5940$ 。中和当量：実験値 147, 計算値 146。

文献データ： b.p. 132°C/700 mmHg, $d_{4}^{20}=1.563$

実施例 2

α 、 α 、 ω -トリヒドロバーフルオロプロパン (テロメリックアルコール、 $n=1$) 74.0 g, CuCl_2 (2.5.10⁻³ mol/l) と α -フェナントロリン (2.5.10⁻³ mol/l) をイソブタノール 5.0 ml に含有する溶液および水酸化ナトリウム顆粒 2.4 g を反応混合物に使用した以外は、実施例 1 の処理操作を繰り返した。酸化反応は、温度 45°C と圧力 1.0 MPa とで 4 時間行った。その結果、 ω -ヒドロバーフルオロプロピオン酸 18.5 g が得られた。テロメリックアルコールの転化率は、35.0% であり、転化されたアルコールの量に関する標記酸の収率は、65.0% であった。

実施例 3

テロメリックアルコール ($n=1$) 148.0 g (1.12 mol), CuCl_2 (5.10⁻³ mol/l) および α -フェナントロリン (1.10⁻³ mol/l) を含有するイソブタノール溶液 1.80 g を使用した以外は、実施例 1 の処理操作を繰り返した。処理は、水酸化ナトリウム 35.0 g を存在させ、温度 50°C、圧力 1.0 MPa で

4 時間行った。

その結果、 ω -ヒドロバーフルオロプロピオン酸 70.0 g が得られた。テロメリックアルコールの転化率は、55.0% で、転化されたアルコール基準で、標記酸収率は、75.0% であった。

実施例 4

α 、 α 、 ω -トリヒドロバーフルオロペンタノール 66.2 g (0.285 mol) をテロメリックアルコール ($n=2$) として使用し、 CuCl_2 (5.10⁻³ mol/l) と α -フェナントロリン (5.10⁻³ mol/l) をイソブタノール 6.0 ml に含有する溶液および水酸化ナトリウム 1.0 g (0.25 mol) をこれに加えた以外は、実施例 1 の処理操作を繰り返した。酸化反応は、温度 45°C と圧力 0.5 MPa とで 3.5 時間行った。

しかし後、溶剤と未反応テロメリックアルコールとは、160°C における還流下、減圧蒸発により反応混合物から除去した。一般生成物中のテロメリックアルコールの含量は、18.2 g であった。残渣 45.3 g は、180°C において濃硫酸 (1.20 ml) で分解し、統いて、6.0 mmHg に至るまでの減圧中で、蒸発により、反応混合物から、最終生成物を同時に取り出した。その結果、 ω -ヒドロバーフルオロペンタノール 34.8 g が得られた。テロメリックアルコールの転化率は、72.5% であり、転化されたアルコールに関する標記酸の収率は、68.4% であった。

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2\text{COOH}$ の特性決定： b.p. 165~167°C, $n_{D}^{20}=1.3172$, $d_{4}^{20}=1.7167$ 。中和当量：実験値 249, 計算値 246。

文献値： b.p. 160~165°C, $n_{D}^{20}=1.3190$, $d_{4}^{20}=1.710$ 。

実施例 5

α 、 α 、 ω -トリヒドロバーフルオロヘプタノール ($n=3$) をテロメリックアルコールとして 61.5 g (0.185 mol) を使用し、 CuCl_2 (1.10⁻³ mol/l) と α -フェナントロリン (1.10⁻³ mol/l) を t -ブチルアルコール 6.5 ml に含有する溶液および水酸化ナトリウム 6 g (0.15 mol) をこれに加えた以外は、実施例 1 の処理操作を繰り返した。酸化反応は、温度 45°C と酸素圧力

1.0 MPa で 1.5 時間行った。

反応の完了後、溶剤と未反応テロメリックアルコールとは、160°C まで加热して、減圧蒸発により、反応混合物から除去した。一般生成物中のテロメリックアルコール含量は、5.5 g であった。残渣 41.5 g は、温度 185°C において、濃硫酸 (1.20 ml) で分解し、統いて、圧力約 8.0 mmHg の減圧で、所望の生成物を同時に蒸発させた。その結果、 ω -ヒドロバーフルオロエナント酸 35.0 g が得られた。テロメリックアルコール ($n=3$) の転化率は、91.0% であり、転化されたアルコールに関する標記酸の収率は、73.5% であった。

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3\text{COOH}$ の特性決定： b.p. 145~150°C/150 mmHg, $n_{D}^{20}=27.5$ ~29°C。

中和当量： 実測値 335, 計算値 346。

文献データ： b.p. 190~195°C, $n_{D}^{20}=58$ ~62°C, $n_{D}^{20}=1.3180$, $d_{4}^{20}=1.709$ 。

実施例 6

α 、 α 、 ω -トリヒドロバーフルオロヘプタノール (テロメリックアルコール、 $n=3$) 87.5 g, CuCl_2 (2.5.10⁻³ mol/l) と α -フェナントロリン (2.5.10⁻³ mol/l) をイソブチルアルコール 5.0 ml に含有する溶液および水酸化ナトリウム 8.5 g を使用した以外は、実施例 5 の処理操作を繰り返した。反応処理は、温度 50°C と酸素分圧 1.0 MPa とで行った。反応時間は、2.5 時間であった。その結果、 ω -ヒドロバーフルオロエナント酸 27.8 g が得られた。テロメリックアルコール ($n=3$) は、38.9% であり、転化されたアルコールの量に関する標記酸の収率は、78.0% であった。

実施例 7

α 、 α 、 ω -トリヒドロバーフルオロヘプタノール (テロメリックアルコール、 $n=3$) 61.2 g, CuCl_2 (1.10⁻³ mol/l) と α -フェナントロリン (2.10⁻³ mol/l) をイソブタノール 6.5 ml に含有する溶液および水酸化ナトリウム 6.0 g を使用した以外は、実施例 5 の処理操作を繰り返した。反応処理は、温度 45°C と酸素分圧 1.0 MPa とで 3.0 時間行った。その結果、 ω -ヒドロバーフルオロエナント酸 24.0 g が得られた。テロメリックアルコール (

n =

3) の転化率は、77.3%であり、転化されたアルコールの量に関して、標記酸の収率は、48.0%であった。

実施例 8

α, α, ω-トリヒドロバーフルオロヘプタノール 122.5g, CuCl₂ (2.5 · 10⁻⁴ mol/l) と o-フェナントロリン (2.5 · 10⁻⁴ mol/l) とをイソブタノール 60ml に含有する溶液および水酸化ナトリウム 12.0g を使用した以外は、実施例 5 の処理操作を繰り返した。

反応処理は、温度 50°C と酸素分圧 1.0 MPa とで 4.5 時間行った。その結果、ω-ヒドロバーフルオロエナント酸 43.2g が得られた。テロメリックアルコール (n = 3) の転化率は、45.0% であり、転化されたアルコールの量に関して、標記酸の収率は、75.0% であった。

実施例 9

α, α, ω-トリヒドロバーフルオロヘプタノール 61.2g, CuCl₂ (1 · 10⁻⁴ mol/l) とビビリジン (2 · 10⁻⁴ mol/l) とを t-ブチルアルコール 65ml に含有する溶液および水酸化ナトリウム 6.0g を使用した以外は、実施例 5 の処理操作を繰り返した。

反応処理は、温度 45°C と酸素分圧 1.0 MPa とで 1.5 時間行った。その結果、ω-ヒドロバーフルオロエナント酸 30.4g が得られた。テロメリックアルコール (n = 3) の転化率は、59.0% であり、転化されたアルコールの量に関して、標記酸の収率は、81.0% であった。

実施例 10

α, α, ω-トリヒドロバーフルオロノナノール (n = 4) の酸化反応を実施例 1 に記載したようにして行った。CuCl₂ (5 · 10⁻⁴ mol/l) と o-フェナントロリン (5 · 10⁻⁴ mol/l) とをイソブタノール 60ml に含有する溶液、テロメリックアルコール (n = 4) 7.5.6g (0.175 mol) および水酸化カリウム 7.45g (0.133 mol) を使用した。本処理は、温度 45°C と酸素分圧 0.5 MPa とで 3 時間行った。

反応の完了後、溶剤と未反応テロメリックアルコールとは、温度約 160°C に

おける還流下、減圧で蒸発させた。一般生成物におけるテロメリックアルコール (n = 4) の含量は、33.6g であった。残渣 41.0g は、温度 175 ~ 185°C において、濃硫酸 (100ml) で分解し、統いて、約 20 ~ 35 mmHg までの減圧で、所望の生成物を蒸発させた。その結果、ω-ヒドロバーフルオロノナン酸 36.2g が得られた。テロメリックアルコール (n = 4) の転化率は、55.6% であり、転化されたアルコールに関する標記酸の収率は、83.5% であった。

H (CF₃CF₂)₂COOH の特性決定： b.p. 138-141°C/50 mmHg, m.p. 63-64°C。中和当量： 実測値 449, 計算値 446。

文献によるデータ： b.p. 220-230°C, m.p. 62-68°C。

実施例 11

α, α, ω-トリヒドロバーフルオロノナノール 7.6g, CuCl₂ (5 · 10⁻⁴ mol/l) と o-フェナントロリン (1 · 10⁻⁴ mol/l) とを n-プロピルアルコール 50ml に含有する溶液および水酸化ナトリウム 6.0g を反応混合物に対して使用した以外は、実施例 10 の処理操作を繰り返した。

反応温度は、30°C であり、酸素分圧は、1.0 MPa であった。反応時間は、4 時間であった。その結果、ω-ヒドロバーフルオロノニル酸 38.2g が得られた。テロメリックアルコール (n = 4) の転化率は、60.0% であり、転化されたアルコールの量に関する標記酸の収率は、81.5% であった。

実施例 12

α, α, ω-トリヒドロバーフルオロノナノール 7.6g, CuCl₂ (5 · 10⁻⁴ mol/l) と o-フェナントロリン (1 · 10⁻⁴ mol/l) とをイソプロピルアルコール 50ml に含有する溶液および水酸化ナトリウム 6.0g を使用した以外は、実施例 10 の処理操作を繰り返した。

反応は、30°C、酸素分圧 1.0 MPa で行った。反応時間は、2.5 時間であった。その結果、ω-ヒドロバーフルオロノナン酸 44.2g が得られた。テロメリックアルコール (n = 4) の転化率は、67.8% であり、転化されたアル

コールの量に関する標記酸の収率は、83.0% であった。

実施例 13

α, α, ω-トリヒドロバーフルオロノナノール 7.2g, CuCl₂ (2.5 · 10⁻⁴ mol/l) と o-フェナントロリン (2.5 · 10⁻⁴ mol/l) とをイソプロピルアルコール 50ml に含有する溶液および水酸化ナトリウム 6.0g を使用した以外は、実施例 10 の処理操作を繰り返した。

反応処理は、温度 50°C と酸素分圧 1.0 MPa とで行った。反応時間は、3.0 時間であった。その結果、ω-ヒドロバーフルオロノナン酸 35.6g が得られた。テロメリックアルコール (n = 4) の転化率は、61.4% であり、転化されたアルコールの量に関する標記酸の収率は、78.0% であった。

実施例 14

α, α, ω-トリヒドロバーフルオロノナノール 7.4g, CuCl₂ (5 · 10⁻⁴ mol/l) と o-フェナントロリン (1 · 10⁻⁴ mol/l) とを含有するイソブタノール溶液 60ml および水酸化ナトリウム 7.0g を使用した以外は、実施例 10 の処理操作を繰り返した。

反応温度は、50°C であり、酸素圧力は、1.0 MPa であった。反応時間は、3 時間であった。その結果、ω-ヒドロバーフルオロノニル酸 2.2g が得られた。テロメリックアルコール (n = 4) の転化率は、50.5% であり、転化されたアルコールの量に関する標記酸の収率は、57.0% であった。

実施例 15

α, α, ω-トリヒドロバーフルオロウンデシルアルコール (n = 5) の酸化反応を実施例 1 に記載したと同様に行った。CuCl₂ (5 · 10⁻⁴ mol/l) と o-フェナントロリン (5 · 10⁻⁴ mol/l) とをイソブタノール 60ml に含有する溶液、テロメリックアルコール (n = 5) 84.8g (0.16 mol) および水酸化ナトリウム 6.0g (0.15 mol) を使用した。

反応処理は、温度 45°C と酸素圧力 0.5 MPa とで 3.5 時間行った。

しかし後、溶剤と未反応テロメリックアルコールとは、温度約 180°C における減圧蒸発により反応混合物から除去した。一般生成物におけるテロメリックア

ルコール (n = 5) の含量は、27.8g であった。残渣 56.0g は、温度 19

5°C において、濃硫酸 (100ml) で分解し、統いて、約 30 mmHg までの減圧で、所望の生成物を同時に蒸発させた。その結果、ω-ヒドロバーフルオロウンデカン酸 46.2g が得られた。テロメリックアルコール (n = 5) の転化率は、67.2% であり、転化されたアルコールに関する標記酸の収率は、79.0% であった。

H (CF₃CF₂)₂COOH の特性決定： m.p. 104°C。

中和当量： 実測値 531, 計算値 546。

文献によるデータ： m.p. 100-101°C。

実施例 16

ステンレススチール製の 2 リットル反応器に、CuCl₂ · 2H₂O, 8.5g (2.5 · 10⁻⁴ mol/l) と o-フェナントロリン 1.98g (5 · 10⁻⁴ mol/l) とを n-ブチルアルコールに含有する溶液 0.75 リットル (溶液の全容積 127.0ml) を入れ、統いて、一般式： H (CF₃CF₂)₂COOH で表されるテロメリックアルコール類の混合物、すなわち、(n = 5) 5 重量%、(n = 6) 8.5 重量% および (n = 7) 1.0 重量% の混合物 76.0g および水酸化ナトリウム顆粒 4.4g (1.1 mol) をこれに加えた。統いて、搅拌機を作動させ、反応器を酸素で 5 MPa に加圧し、反応混合物の初期温度を 14°C とした。反応器内の酸素圧力は、発熱により、徐々に上昇し始め、4.5 分後、63°C に到達した。ついで、反応温度は、低下し始めた。反応器内の温度は、反応開始後 4.5 分間にわたって、4.5 および 5.0 MPa に調整し、かかる後、酸素の供給を停止した。最終的に、反応混合物は、反応器内の酸素圧力および温度を、それぞれ、4.6 MPa および 53°C として、さらに 1.0 分間搅拌した。その結果、反応混合物 1339.3g が得られた。

ついで、溶剤と未反応テロメリックアルコールとを反応混合物から除去した。残渣は、温度 195°C において、濃硫酸 (100ml) で分解し、統いて、30 mmHg までの減圧で、所望の生成物を同時に取り出した。その結果、中和当量 5.78 を有する ω-ヒドロバーフルオロアルカン酸の混合物 25.1g が得られた。テロメ

リックアルコール類の転化率は、46.2%であり、転化されたアルコールに関する酸の収率は、70.0%であった。

実施例 17

α , α , ω -トリヒドロバーフルオロベンタノールの酸化反応は、 CuCl_1 ($7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)と ω -フェナントロリン ($7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)とをイソブタノール6.5mlに含有する溶液、テロメリックアルコール ($n=2$) 3.5gおよび水酸化カリウム6gを反応混合物に対して使用した以外は、実施例1の酸化反応と同様に行なった。

反応は、温度15°Cと酸素1.0MPaとで5時間行った。テロメリックアルコールの転化率は、5.0%であった。 ω -ヒドロバーフルオロバレンリン酸の収率は、2.5.6gであった。これは、転化されたアルコールの量に関して8.2%であった。

実施例 18

1,1,7-トリヒドロバーフルオロヘptaノールH (CF_3CF_2) \cdot CH_2O Hの酸化反応を実施例1に記載したようにして行った。

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.95g ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)と ω -フェナントロリン0.2g ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)とをイソブタノール6.5mlに溶解した。得られた溶液に、テロメリックアルコール ($n=3$) (6.1g, 0.18mol) 3.5gと水酸化ナトリウム6g (0.15mol)とを加えた。酸化反応は、温度45°Cと酸素圧力1.5MPaとで1時間行った。テロメリックアルコールの転化率は、8.0%であった。 ω -ヒドロバーフルオロエナント酸の収率は、4.0.2gであった。これは、転化されたアルコールの量に関して7.9%であった。

実施例 19

α , α , ω -トリヒドロバーフルオロヘptaノールH (CF_3CF_2) \cdot CH_2O Hの酸化反応を実施例1の酸化反応と同様に行なった。 CuCl_1 0.05g ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)と ω -フェナントロリン0.2g ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)とをイソブタノール6.5mlに溶解した。得られた溶液に、テロメリックアルコール ($n=3$) (6.1g, 0.18mol) 3.5gと水酸化ナトリウム6g (0.15mol)とを加えた。酸化反応は、温度45°Cと酸素圧力1.5MPaとで1時間行った。テロメリックアルコールの転化率は、8.0%であった。 ω -ヒドロバーフルオロエナント酸の収率は、4.0.2gであった。これは、転化されたアルコールの量に関して7.9%であった。

えた。

酸化反応は、温度45°Cと酸素圧力1.5MPaとで1時間行った。テロメリックアルコールの転化率は、7.8%であった。 ω -ヒドロバーフルオロエナント酸の収率は、4.0.7gであった。これは、転化されたアルコール基準で8.2%であった。

実施例 20

サーモスタット制御器とマグネットクリスタラとを備えたガラス反応器に、 α , α , ω -トリヒドロバーフルオロベンタノールH (CF_3CF_2) \cdot CH_2OH 6g、スルホラン6.4gおよび CuCl_1 \cdot $2\text{H}_2\text{O}$ 5.1 \cdot 10^{-4} g ($3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)を入れ、得られた混合物を攪拌した。触媒の溶解後、 NaOH 5g (5.0g/l)を反応混合物に加えた。ついで、反応器を、攪拌下、酸素圧力0.1MPaに酸素で加圧し、反応温度を50°Cに維持した。反応は、2時間行った。ついで、得られた生成物を反応混合物から蒸留によって取り出し、水で洗浄し、水相を分離した。その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオロブタンH (CF_3CF_2) \cdot H (b.p. 45°C) 2.36gを得た。テロメリックアルコールの転化率は、5.6%であった。所望の生成物の形成選択率は、8.0%であった。標記生成物の収率は、理論値の44.8%であった。

このようにして得られた α , ω -ジヒドロバーフルオロブタンは、以下の処理操作に従い、オゾン安全性消化剤として試験した。

温度80~90°Cに加熱した金属製の蒸留缶を10リットルのコンテナ内に置き、ついで、透明なキャップで気密密閉した。缶の底部に、キャップの導入口を介して、シリンドリで、所定量の消化剤を導入した。試験消化剤が気化したら、ガス混合物をシリンドリ内に5分間ポンプ輸送した。ついで、キャップを外して、燃焼抑制性溶剤(burning spirit)を入れたトレーをコンテナ内に入れた。火災の先端がネットとなる平面を横切った瞬間から火災が完全に抑制されるまでの火災の鎮火時間を即座に記録した。最小消化濃度としては、火災抑制時間が1秒となるようなガス濃度を採用した。 α , ω -ジヒドロバーフルオロブタンの最小消化濃度について試験した結果は表1および表2に示す。

表1 α , ω -ジヒドロバーフルオロブタンの最小消化濃度についての試験

α , ω -ジヒドロ バーフルオロブタ ンの添加量, 101	α , ω -ジヒドロ バーフルオロブタ ンの含量, 体積%	消化時間 ¹⁾ (秒)
1	2	3
3.0	4.5	5.2
4.0	6.0	6.9
4.5	6.8	8.0
5.0	7.6	8.6
6.0	9.1	10.3
		瞬間
		時間

1) キャップで密閉したシリンドリ内の揮発性溶剤の自己消火時間(self-quenching time) - 115秒

実施例 21

蒸気-水ジャケットを備えた2.5dm³の反応器に、 α , α , ω -トリヒドロバーフルオロヘptaノールH (CF_3CF_2) \cdot CH_2OH 9.5L、ジメチルホルムアミド7Lおよび CuCl_1 \cdot $2\text{H}_2\text{O}$ 1.8g ($4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)を入れた。得られた混合物を攪拌し、 NaOH 1.5L (6.0g/l)をこれに添加した。出発原料の添加完了後、反応器を、攪拌下、1時間、酸素で加圧し、その内部の圧力を約0.1MPaに、内部温度を30~40°Cに保持した。

その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオロヘキサンH (CF_3CF_2) \cdot H (b.p. 90~95°C) 4.9gが反応混合物から蒸留された。テロメリックアルコールの転化率は、9.0%であり、選択率は、6.0%であった。所望の生成物の収率は、理論値の5.4%であった。

このようにして得られた α , ω -ジヒドロバーフルオロヘキサンは、実施例20に記載したようにして、オゾン安全性消化剤としての性質を試験した。

試験結果は、表2に示した。

実施例 22

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α , α , ω -トリヒドロバーフルオロノーノールH (CF_3CF_2) \cdot CH_2OH 4g、ジメチルホルムアミド7gおよび CuCl_1 \cdot $2\text{H}_2\text{O}$ 1.7 \cdot 10^{-4} g ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)を反応器に入れた。触媒を完全に溶解後、微粉 KOH 0.75g (7.5g/l)を反応混合物に加えた。反応は、温度30°Cと酸素圧力0.1MPaとで2時間行った。所望の生成物は、蒸留により、反応混合物から取り出した。

その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオロオクタンH (CF_3CF_2) \cdot H 3.3gが得られた(b.p. 133~136°C)。テロメリックアルコールの転化率は、9.4%であり、選択率は、9.5%であった。所望の生成物の収率は、理論値の8.9.3%であった。

このようにして得られた α , ω -ジヒドロバーフルオロオクタンは、実施例20に記載したようにして、オゾン安全性消化剤としての性質を試験した。

試験結果は、表2に示した。

表2

α , ω -ジヒドロバーフルオロアルカン類の最小濃度

実施例 No.	消火剤	最小消火濃度 g/l	体積%
1	B(CF_3CF_2) \cdot H	0.68	8.0
20	B(CF_3CF_2) \cdot H	0.71	5.7
21	B(CF_3CF_2) \cdot H	0.15	5.1

実施例 23

処理は、実施例20に記載したように行った。 α , α , ω -トリヒドロバーフルオウニケノールH (CF_3CF_2) \cdot CH_2OH 4.0g、ジメチルホルムアミド7.0gおよび CuCl_1 \cdot $2\text{H}_2\text{O}$ 8.5g ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)および NaOH 4.8g (4.8g/l)を反応器に入れた。酸化反応は、温度60°Cと酸素圧力0.1MPaで1.7時間を行なった。その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオデカンH

(CF₃CF₂)_nH 1.75gが得られた(*mp* 77-78°C)。テロメリックアルコールの転化率は、98%であり、選択率は、47.5%であった。所望の生成物の収率は、理論値の46.5%であった。

実施例 24

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α , α , ω -トリヒドロバーフルオロトリデカノールH (CF₃CF₂)_nCH₂OH 4.0g, ジメチルホルムアミド7.0g, CuCl₁, 1.10⁻⁴g(1.10⁻⁴mol)およびKOH(5.0g/l)を反応器に入れた。酸化反応は、温度15°Cと酸素圧力0.1MPaで2.5時間行った。その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオロデカンH (CF₃CF₂)_nH 3.5gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、92%であり、選択率は、95%であった。所望の生成物の収率は、理論値の87.4%であった。

実施例 25

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α , α , ω -トリヒドロバーフルオロプロパンノールHCF₃CF₂CH₂OH 1.5g, ジメチルホルムアミド8.5g, CuCl₁, 2H₂O 1.7.10⁻⁴g(1.10⁻⁴mol)およびKOH 7.0g/lを反応器に入れた。反応温度は、10°Cであり、酸素圧力は0.1MPaであった。反応時間は、3.5時間であった。その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオロエタン1.15gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、90%であり、選択率は、85%であった。所望の生成物の収率は、理論値の76.5%であった。

実施例 26

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α , α , ω -トリヒドロバーフルオロヘプタノールH (CF₃CF₂)_nCH₂OH 2.0g, ジメチルホルムアミド8.0g, CuCl₁, 2H₂O 1.7.10⁻⁴g(1.10⁻⁴mol)およびKOH 1.00g/lを反応器に入れた。反応温度は、30°Cであり、酸素圧力は0.1MPaであった。反応時間は、0.5時間であった。その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオロヘキサン1.88gが得られた。テロメリックアルコールの転化

率は、100%であり、選択率は、94%であった。所望の生成物の収率は、理論値の94%であった。

実施例 27

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α , α , ω -トリヒドロバーフルオロノナノールH (CF₃CF₂)_nCH₂OH 4.0g, ジメチルホルムアミド7.0g, Cu (CH₃COO⁻)₂ 1.10⁻⁴g(5.10⁻⁴mol)およびKOH 7.5g/lを反応器に入れた。

反応温度は、30°Cであり、酸素圧力は0.1MPaであった。反応時間は、1時間であった。その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオロオクタン3.36gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、93%であり、選択率は、91%であった。所望の生成物の収率は、理論値の84%であった。

実施例 28

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α , α , ω -トリヒドロバーフルオロノナノール4.0g, ジメチルホルムアミド7.0g, ω -フェナントロリンのCu錯体5.10⁻⁴molおよびKOH 7.5g/lを反応器に入れた。反応温度は、30°Cであり、酸素圧力は0.1MPaであった。反応時間は、1時間であった。その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオロオクタン3.36gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、90%であり、選択率は、93%であった。所望の生成物の収率は、理論値の84%であった。

実施例 29

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α , α , ω -トリヒドロバーフルオロノナノール4.0g, ジメチルホルムアミド7.0g, CuCl₁, 2H₂O 1.7.10⁻⁴g(1.10⁻⁴mol)およびKOH 7.5g/lを反応器に入れた。

反応温度は、30°Cであった。反応混合物は、空気で、分圧0.3MPaにおいて酸化した。反応時間は、1時間であった。その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオロオクタン3.36gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、96%であり、選択率は、86%であった。所望の生成物の収率は、理論値の82.5%であった。

実施例 30

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α , α , ω -トリヒドロバーフルオロノナノール4.0g, ジメチルホルムアミド7.0g, CuCl₁, 2H₂O 1.7.10⁻⁴g(1.10⁻⁴mol)およびカリウムt-ブトキシド25g/lを反応器に入れた。反応温度は、30°Cであり、酸素圧力は0.05MPaであった。反応時間は、0.3時間であった。その結果、 α , ω -ジヒドロバーフルオロオクタン0.72gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、20%であり、選択率は、89%であった。所望の生成物の収率は、理論値の18%であった。

実施例 31

実施例20のそれと同様な方法において、式: H (CF₃CF₂)_nCH₂OH [式中、n=6~10]で表されるテロメリックアルコール類の混合物 (n=6, 5重量% ; n=7, 2.5重量% ; n=8, 3.3重量% ; およびn=10, 5重量%を含有するテロメリック混合物)、ジメチルホルムアミド7.0g, CuCl₁, 2H₂O 1.7.10⁻⁴g(1.10⁻⁴mol)およびKOH 0.4g(4.0g/l)を反応器に入れた。反応温度は、45°Cであり、酸素圧力は0.1MPaであった。酸化時間は、4時間であった。その結果、式H (CF₃CF₂)_nHで表される混合ジヒドロバーフルオロアルカン類3.2gが得られた。得られた生成物は、n=6, 4重量% ; n=7, 2.7重量% ; n=8, 3.2重量% ; n=9, 3.2重量% ; n=10, 5重量%を含有した。テロメリックアルコール類の転化率は、95%であり、選択率は、90%であった。所望の生成物の収率は、理論値の80%であった。

産業上の利用可能性

本発明の方法によって製造される α -置換 α , ω -ヒドロバーフルオロアルカンは、単独でも、その混合物としても、オゾン安全性消火剤として使用することができる。加えて、これらは、溶剤、抽出剤としても、モノおよび官能性化合物等の合成における中間体としても使用することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/SU 91/00266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. ⁵ C07C19/08, 17/33, 53/21, 51/235 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Maximum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁵ C07C17/22, 17/33, 19/08, 51/21, 51/235, 53/21		
Documentation searched other than maximum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 799 995 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED), 26 March 1974 (26.03.74)	1-6
A	US,A,4 879 068 (DARIO CHIARINO et al.), 7 November 1989 (07.11.89)	1-6
A	US,A,4 348 509 (SHELL OIL COMPANY), 7 September 1982 (07.09.82)	1-6
A	US,A,4 546 203 (AMERICAN HOECHST CORPORATION), 8 October 1985 (08.10.85)	1-6
A	US,A,4 976 893 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 11 December 1990 (11.12.90)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>^a Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)</p> <p>"D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"V" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 28 July 1992 (28.07.92)	Date of mailing of the international search report 4 September 1992 (04.09.92)	
Name and mailing address of the ISA/ SU	Authorized officer:	
Facsimile No.	Telephone No.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

フロントページの続き

(72)発明者 サカラフ, アンドレイ・ミカイロヴィッチ
ロシア連邦117279 モスクワ, プロフソジ
ユズナヤ・ウーリツツア, ドム 97, クヴ
アルツィーラ 270

(72)発明者 バクムトフ, ジュリ・レオニドヴィッチ
ロシア連邦514101 ペルム, ウーリツツ
ア・ナクヒモヴァ, ドム 26, クヴァルツ
イーラ 82

(72)発明者 デニセンコフ, ウラディミール・フェドロ
ヴィッチ
ロシア連邦614101, ペルム, ウーリツツ
ア・ナヒモヴァ, ドム 26, クヴァルツイ
ーラ 82

(72)発明者 マルティノヴァ, ニーナ・ペトロヴナ
ロシア連邦614032, ペルム, ウーリツツ
ア・ヤルポルスコゴ, ドム 15, クヴァル
ツィーラ 85